



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08044096 A**(43) Date of publication of application: **16.02.96**

(51) Int. Cl.

G03G 5/14
G03G 5/06
(21) Application number: **06197678**(71) Applicant: **RICOH CO LTD**(22) Date of filing: **29.07.94**
 (72) Inventor: **KIMURA MICHIO**
YAMAGUCHI SHINICHIRO
**(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR
 AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE**
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor preventing the formation of an abnormal image with black spots, etc., and durability repeated use $\approx 100,000$ times.

CONSTITUTION: An undercoat layer contg. titanium oxide and a thermo-setting resin and a photoreceptive layer are laminated on a substrate to obtain the

objective electrophotographic photoreceptor. The volume content (r) of the thermosetting resin in the undercoat layer is 0.5-0.6 and the average particle diameter of the titanium oxide is $\leq 0.4\mu\text{m}$. The objective electrophotographic device adopting reversal development is obtd. using this photoreceptor. When the thickness (d) (μm) of the undercoat layer and the volume content (r) of the thermosetting resin satisfy the inequality $1.5 \leq rd \leq 4$, the undercoat layer becomes more effective.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-44096

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/14	1 0 1 E			
	D			
5/06	3 1 3			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平6-197678	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成6年(1994)7月29日	(72)発明者	木村 美知夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	山口 伸一郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子写真感光体および電子写真装置

(57)【要約】

【目的】 黒ボチ、黒斑点等の異常画像の発生がなく、10万枚以上の耐久性を有する電子写真感光体を提供すること。

【構成】 支持体上に酸化チタンと熱硬化性樹脂を含有する下引き層および感光層を有する電子写真感光体において、前記下引き層に含まれる熱硬化性樹脂の体積含有率 $1.5 \leq r \leq 4$

率 r が $0.5 \sim 0.6$ で、かつ、前記下引き層中の酸化チタンの平均粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下である電子写真感光体。また、この感光体を用いた反転現象による電子写真装置。前記下引き層の膜厚 $d (\mu\text{m})$ と熱硬化性樹脂の体積含有率 r が下記式(1)を満足することにより層有効となる。

(1)

1

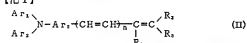
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に酸化チタンと熱硬化性樹脂を含有する下引き層および感光層を有する電子写真感光体において、前記下引き層に含まれる熱硬化性樹脂の体積含有率 r が0.5～0.6で、かつ、前記下引き層中の*

$$1.5 \leq r d \leq 4$$

【請求項3】 前記感光層が電荷発生層および電荷輸送層からなり、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質が下記一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

【化1】



(式中、 Ar_1 および Ar_2 は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表し、 R_1 、 R_2 および R_3 は、水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表すが、 R_1 、 R_2 は、互いに結合して環を形成してもよく、 Ar_1 、 R_3 は、置換または未置換のアリール基を表す。 n は0または1を表す。)

【請求項4】 円筒状感光体の周囲に、少なくとも一次帯電、露光、露光された部分を現像する反転現像、転写、クリーニングおよび除電の各手段を配置した電子写真装置において、前記感光体として請求項1、2または3記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はレーザー光等を光源とする複写機、プリンタ等に使用される有機電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機電子写真感光体には、良好な導電性と感光層と支持体との良好な接着性を得るため、あるいはレーザー光などの露光による干渉を防止するため、あるいは帯電安定性を向上させるため支持体と感光層との間に、通常、樹脂単独、あるいは樹脂中に導電性微粉末を分散させた層が設けられている。例えば、特開昭60-144754号公報には、平均径0.2～0.6 μm の粗粉成分と平均径0.1 μm 以下の微粉成分からなる導電性微粉末と結着樹脂よりなる層が、また、特開昭61-36755号公報には、平均径0.5 μm 以下の微細粉体と平均径0.5 μm 以上の粗大粉体とを重量比で5/1～1/3の割合で樹脂中に分散※

$$1.5 \leq r d \leq 4$$

さらに、本発明によれば、前記感光層が電荷発生層および電荷輸送層からなり、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質が下記一般式 (II) で表される化合物であること

2

*酸化チタンの平均径が0.4 μm 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記下引き層の膜厚 d (μm)と熱硬化性樹脂の体積含有率が下記式 (I) を満足するものであることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

(I)

※した導電性塗料からなる層が記載されている。

【0003】 しかしながら、これらの導電性微粉末が結着樹脂および溶剤とともに分散され、支持体上に塗布されるとき、これらの導電性微粉末は2次凝集を起こしているため規定された平均径まで分散されていない。殊に平均径0.1 μm 以下の導電性微粉末を用いた場合、この傾向が顕著である。そのため、上述した露光による干渉防止等には有効であるが、感光体の繰り返し使用による黒ボチ等の異常画像の発生を防止できない恐れがある。また、特開昭63-234261号公報には、白色顔料 (P) と結着樹脂 (R) との体積比 (P/R) を1/1以上3/1以下とした中間層が、特開昭63-59268号公報には、無機顔料 (P) と結着樹脂 (R) との体積比 (P/R) を1/1以上3/1以下とした中間層が記載されているが、これら白色顔料および無機顔料はいずれも粒径が問題にされていないため、より高い耐久性を要求されるものには十分ではない。

【0004】 さらに、特開平3-146958号公報には、平均径が0.2～0.5 μm の無機粉体と平均径0.05 μm 以下の超微粒子無機粉体とを樹脂中に分散させた中間層が記載されているが、無機粉体の平均径を走査型顕微鏡で測定された1次粒径で規定されているため、黒ボチ、黒斑点の発生防止には、中間層塗工液中での粒径で規定した場合に比して有効ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、黒ボチ、黒斑点等の異常画像の発生がなく、10万枚以上の複写にも耐え得る電子写真感光体を提供することを目的とする。

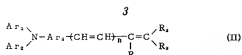
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、支持体上に酸化チタンと熱硬化性樹脂を含有する下引き層および感光層を有する電子写真感光体において、前記下引き層に含まれる熱硬化性樹脂の体積含有率 r が0.5～0.6で、かつ、前記下引き層中の酸化チタンの平均径が0.4 μm 以下であることを特徴とする電子写真感光体が提供される。また、本発明によれば、前記下引き層の膜厚 d (μm)と熱硬化性樹脂の体積含有率が下記式 (I) を満足するものであることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

(I)

を特徴とする電子写真感光体が提供される。

【化1】



(式中、A_r1およびA_r2は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表し、R₁、R₂およびR₃は、水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表すが、R₂、R₃は、互いに結合して環を形成してもよく、A_r3は、置換または未置換のアリレン基を表す。nは0または1を表す。)

さらにまた、本発明によれば、円筒状感光体の周囲に、少なくとも一次帯電、露光、露光された部分を現像する反転現像、転写、クリーニングおよび除電の各手段を配置した電子写真装置において、前記感光体として電子写真感光体を用いることを特徴とする電子写真装置が提供される。

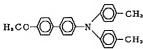
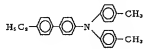
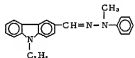
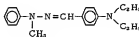
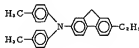
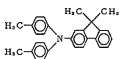
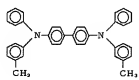
【0007】以下に本発明を詳細に説明する。下引き層に用いられる熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン、メラミン、エポキシ、アルキッド、フェノール、ブチラール、不飽和ポリエステル樹脂等が好ましい。その体積含有率が0.5未満の場合、帯電電位、接着性の低下が、また0.6を越えるとき、繰り返し使用時の感度劣化が大きくなり、かつ、環境安定性の低下が生じてしまうので下引層に含まれる熱硬化性樹脂の体積含有率rは0.5〜0.6にするのが良い。

【0008】また、下引き層中の酸化チタンの平均粒径が0.4μmを越えた場合、繰り返し使用時、反転現像プロセスを用いた複写機、プリンターでは微細な黒ボチ等の異常画像が発生してしまうので下引き層中の酸化チタンの平均粒径は0.4μmとするのが良い。平均粒径0.4μm以下の酸化チタンを含有する下引き層は下引き層塗工液の作成時、分散装置のメディア、分散時間等を適宜選択することによって0.4μm以下にした下引き層塗工液を支持体上に塗工することにより形成できる。

【0009】下引き層に用いられる酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型どちらでも良いが純度は95%以上の物が好ましい。また、下引き層の厚さd(μm)と下引き層中の樹脂の体積含有率rが1.5≤r≤4.0の場合が微細な黒ボチ等の異常画像の発生防止に、より有効である。r<1.5の場合、帯電電位の低下が発生してしまう。r>4.0の場合、繰り返し使用時に残留電位の発生や露光部電位の上昇等の不具合が発生してしまう。電荷移動物質としては、トリフェニルアミン系誘導体、オキサソール系誘導体、ヒドラゾン系誘導体、α-スデルベン誘導体等が挙げられる。好ましい電荷移動物質の具体例を表1に示す。また、特に好ましく用いられるものを表2に示す。

【0010】

【表1】

化合物No.	構 造 式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

【0011】

30 【表2】

化合物No.	構 造 式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	

【0012】次に支持体および感光層について説明する。支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、銅、酸化スズ、酸化インジウム等をシート状、または、シームレスベルト状プラスチックフィルムに蒸着しエンドレスベルト化したもの、ニッケル、鉄、ベリリウム-銅合金などからなるシームレスベルト、アルミニウム、ニッケル、ニッケル-コバルト合金、ステンレス等をD、I、I、I、押出し、引き抜き等の工法で素管化後、切削、組仕上、研磨等で表面処理した管などを用いることができる。感光層は単層型、電荷発生層および電荷輸送層からなる積層型のどちらであってもよい。単層型において、感光層はCdS、Se等の無機光導電性粉体やアゾ系顔料、ベリレン系顔料等の有機顔料、トリフェニルアミン系誘導体、オキサゾール系誘導体および結着剤樹脂を適当な有機溶媒に分散した塗工液を塗布して形成される。

【0013】電荷発生層および電荷輸送層からなる積層型において、電荷発生層は電荷発生物質のみから形成されても、あるいは電荷発生物質が結着剤樹脂中に均一に分散されていてもよい。電荷発生物質としては、アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ベリ

レン系顔料等の有機顔料およびセレン、セレン合金、アモルファスシリコン等の無機顔料が用いられる。結着剤樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド等が用いられる。結着剤樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し5~100重量部、好ましくは10~50重量部が適当である。電荷発生層の膜厚は0.01~2μm、好ましくは0.1~1μmである。電荷輸送層は、電荷輸送物質、結着剤樹脂、必要ならば可塑剤、レバリング剤、酸化防止剤を適当な溶媒に溶解して電荷発生層上に塗布することにより形成される。結着剤樹脂としてはポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、フェノキシ、アクリル、シリコーン、メラミン、ウレタン、フェノール、エポキシ等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。電荷輸送層を塗布する溶媒としては、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、ジオキサン、トルエン、モノクロルベンゼン、ネトラヒドロフラン、シクロヘキ

サノン、ジクロロメタン等を単独または2種以上混合して用いることができる。

【0014】また、必要に応じて電荷輸送層上に保護層を設けてもよい。保護層とはたとえば、結着剤樹脂中に金属または金属酸化物の超微粉末を分散した層として作成すればよい。結着剤樹脂としては可視光および赤外光に対して、事実上、透明で電気絶縁性、機械的強度、接着性に優れたものが望ましい。図1に本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置の概略構成例を示す。図1において、1は本発明の電子写真感光体であり、矢印方向に10周回しながら1次帯電手段2による帯電、露光手段3による露光により静電潜像が形成される。現像手段4では電子写真感光体1の露光部のみがトナーにより現像（反転現像）され、続いて転写手段5により転写紙に転写される。像転写後の電子写真感光体1はクリーニング*

*手段6によるクリーニング、除電手段7による除電を受ける。本発明の電子写真感光体は反転現像方式を用いた電子写真装置に好適である。

【0015】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。以下において、「部」は重量部を意味する。

【0016】実施例1

下記組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し48時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ2.8μmの下引き層を得た。なお、酸化チタンの比重は4.2、結着剤樹脂の比重は1.3であるから下引き層中の樹脂の体積含有率は0.51となる。

酸化チタン（チタン工業社製KR-310）	10.3部
アクリル樹脂（大日本インキ社製A-405）	4.6部
メラミン樹脂（大日本インキ社製L-121-60）	1.7部
メチルエチルケトン（関東化学社製）	10.6部

【0017】次に、下記構造式(III)のアゾ顔料3部、20※

ポリビニルブチラル樹脂1部（積水化学社製エスレックBLS）、ジクロロヘキサノン（関東化学社製）80部からなる混合物をボールミルポットに取り、φ10のSUSボールを使用し48時間ボールミリングした後、さらにジクロロヘキサノン116部を加え電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。

【化2】

※

化合物No. 1の電荷輸送物質（当社実験室で作製）	8部
ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製K-1300）	10部
シリコーンオイル（信越化学社製KF-50）	0.0002部
塩化メチレン（関東化学社製）	88部

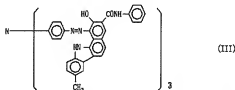
【0019】実施例2

実施例1の下引き層塗布液と同じ組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し60時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ2.4μm

化合物No. 5の電荷輸送物質（当社実験室で作製）	8部
ポリカーボネート樹脂（帝人化学社製L-1250）	10部
シリコーンオイル（信越化学社製KF-50）	0.0002部
1,2-ジクロロエタン（関東化学社製）	61.6部
塩化メチレン（関東化学社製）	26.4部

【0020】実施例3

実施例1の下引き層塗布液用混合物の酸化チタン（チタン工業社製KR-310）を8.8部に代えた混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し55時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミド



【0018】続いて下記組成の電荷輸送層塗布液を調製し、前記電荷発生層上に塗布後110℃で20分間乾燥し厚さ25μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

★μmの下引き層形成後、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。続いて下記組成の電荷輸送層塗布液を調製し、前記電荷発生層上に塗布後115℃で20分間乾燥し厚さ25μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

ラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ7.4μmの下引き層を形成後、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。続いて下記組成の電荷輸送層塗布液を調製し、前記電荷発生層上に塗布後120℃で20分間乾燥し厚さ25μmの電荷

輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

化合物N ₀ ・7の電荷輸送物質（当社実験室で作製）	8部
ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製L-1250）	10部
シリコンオイル（信越化学社製KF-50）	0.0002部
1, 1, 2-トリクロロエタン（関東化学社製）	17.6部
塩化メチレン（関東化学社製）	70.4部

なお、下引き層中の樹脂の体積含有率は0.55となる。

【0021】実施例4

実施例2の下引き層塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ2.7μmの下引き層を形成後、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。続いて、実施例2の電荷輸送層塗布液において化合物N₀・5の電荷輸送物質（当社実験室で作製）を化合物N₀・2の電荷輸送物質（当社実験室で作製）に替えた以外は実施例2と同様にして電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

【0022】実施例5

酸化チタン（富士チタン工業社製TF-2）	8.8部
一液性エポキシ樹脂（アミコジャパン社製U-33）	16部
トルエン（関東化学社製）	30部

続いて、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.15μmの電荷発生層を形成した。次に下記組成の電荷輸送層塗布液※

化合物N ₀ ・8の電荷輸送物質（当社実験室で作製）	7部
ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製C-1400）	10部
シリコンオイル（信越化学社製KF-50）	0.0002部
1, 2-ジクロロエタン（関東化学社製）	77.4部

【0024】実施例7

実施例6の下引き層塗布液と同一組成の混合物をボールミットに取り、φ10のアルミナボールを使用し72時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ3.4μmの下引き層を得た。次に下記構造式(IV)のアゾ顔料3部、ポリビニルチラル樹脂1部（積水化学社製エスレックBLS）、シクロヘキサノ116部を加え電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を下引き層上に★

化合物N ₀ ・6の電荷輸送物質（当社実験室で作製）	8部
ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製TS2050）	10部
シリコンオイル（信越化学社製KF-50）	0.0002部
1, 2-ジクロロエタン（関東化学社製）	61.4部
塩化メチレン（関東化学社製）	26.4部

【0025】実施例8

下記組成の混合物をボールミットに取り、φ10の

★実施例2の下引き層塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ8.2μmの下引き層を形成した以外は実施例2と全く同様にして電子写真感光体を作製した。

【0023】実施例6

下記組成の混合物をボールミットに取り、φ10のアルミナボールを使用し60時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後150℃で30分間乾燥し、厚さ4.5μmの下引き層を得た。なお、酸化チタンの比重は3.9、結着剤樹脂の比重は1.2であるから下引き層中の樹脂の体積含有率は0.55となる。

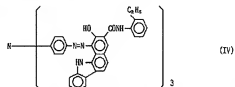
※

※を調製し、前記電荷発生層上に塗布後120℃で20分間乾燥し厚さ2.2μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

化合物N ₀ ・8の電荷輸送物質（当社実験室で作製）	7部
ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製C-1400）	10部
シリコンオイル（信越化学社製KF-50）	0.0002部
1, 2-ジクロロエタン（関東化学社製）	77.4部

★塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.15μmの電荷発生層を形成した。

【化4】



続いて下記組成の電荷輸送層塗布液を調製し、前記電荷発生層上に塗布後115℃で20分間乾燥し厚さ2.5μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

13

40mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ4.7φmの下引き層を得た。なお、酸化チタンの比重は3.9、結着剤樹脂の比重は*

酸化チタン(富士チタン工業社製TA300)	9.2部
フェノール樹脂(大日本インキ社製ブライオーフェン5010)	3.6部
メチルエチルケトン(関東化学社製)	10部

続いて、実施例7の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.15μmの電荷発生層を形成後、実施例1の電荷輸送層塗布液を前記電荷発生層上に塗布後115℃で20分間乾燥し厚さ25μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

【0026】実施例9

下記組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10の※

酸化チタン(石原産業社製FTL-100)	9.5部
アルキッド樹脂(大日本インキ社製M6005-60)	3.6部
メラミン樹脂(大日本インキ社製LM-121-60)	2.4部
メチルエチルケトン(関東化学社製)	10.7部

続いて、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.15μmの電荷発生層を形成後、実施例1の電荷輸送層塗布液を前記電荷発生層上に塗布後115℃で20分間乾燥し厚さ25μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

【0027】実施例10

実施例9の下引き層塗布液と同一組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のジルコニアボールを使用し120時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液φ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ6.30

化合物No. 10の電荷輸送物質(当社実験室で作製)	8部
ポリカーボネート樹脂(帝人化成社製TS2050)	10部
シリコンオイル(信越化学社製KF-50)	0.0002部
塩化メチレン(関東化学社製)	87.9部

【0029】実施例12

実施例6の下引き層塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ3.1μmの下引き層を形成後、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。続いて実施例1の電荷輸送層塗布液において、化合物No. 1の電荷輸送物質(当社実験室で作製)を化合物No. 14の電荷輸送物質(当社実験室で作製)に代えた以外は実施例1と同様にして厚さ25μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

【0030】実施例13

実施例9の下引き層塗布液と同一組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のジルコニアボールを使用し

酸化チタン(チタン工業社製KR-310)	15.5部
アクリル樹脂(大日本インキ社製A-405)	4.6部

14

*1. 3であるから下引き層中の樹脂の体積含有率は0.53となる。

※ジルコニアボールを使用し90時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ4.0μmの下引き層を得た。なお、酸化チタンの比重は4.2、結着剤樹脂の比重は1.3であるから下引き層中の樹脂の体積含有率は0.55となる。

★5μmの下引き層を形成した以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作製した。

【0028】実施例11

実施例6の下引き層塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ6.5μmの下引き層を形成後、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。続いて下記組成の電荷輸送層塗布液を調製し、前記電荷発生層上に塗布後115℃で20分間乾燥し厚さ25μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作製した。

145時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ6.5μmの下引き層を形成した以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作製した。

【0031】比較例1

下記組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し24時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ5.4μmの下引き層を得た。なお、酸化チタンの比重は4.2、結着剤樹脂の比重は1.3であるから下引き層中の樹脂の体積含有率は0.41となる。

15

メラミン樹脂 (大日本インキ社製 L-121-60)

メチルエチルケトン (関東化学製)

続いて、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成後、実施例1の電荷輸送層塗布液を電荷発生層上に塗布し厚さ25μmの電荷輸送層形成して電子写真感光体を作製した。

【0032】比較例2

比較例1の下引き層塗布液用混合物の酸化チタン(チタン工業社製 KR-310)を7.8部に代えた混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し24時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾し、厚さ3.5μmの下引き層を形成した。なお、酸化チタンの比重は4.2、結着剤樹脂の比重は1.3であるから下引き層中の樹脂の体積含有率は0.63となる。続いて、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成後、実施例4の電荷輸送層塗布液を電荷発生層上に塗布し厚さ25μmの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製した。

【0033】比較例3

実施例2の下引き層塗布液と同一組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し18時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾し、厚さ4.3μmの下引き層を形成した。続いて、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成後、実施例4の電荷輸送層塗布液を電荷発生層上に塗布し厚さ25μmの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製した。

16

1.7部

10.6部

* 乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成後、実施例4の電荷輸送層塗布液を電荷発生層上に塗布し厚さ25μmの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製した。

【0034】比較例4

実施例6の下引き層塗布液と同一組成の混合物をボールミルポットに取り、φ10のアルミナボールを使用し12時間ボールミリングして下引き層塗布液を調製した。この塗布液をφ80、長さ340mmのアルミドラム状支持体に塗布後130℃で20分間乾し、厚さ1.2μmの下引き層を形成した。続いて、実施例1の電荷発生層塗布液を下引き層上に塗布後130℃で20分間乾燥し、厚さ0.2μmの電荷発生層を形成後、実施例1の電荷輸送層塗布液を電荷発生層上に塗布し厚さ25μmの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製した。この様に作成した電子写真感光体を反転現像方式のデジタル写真機(当社製イマジオ420)に取り付け、10万枚のプリントを行ない、初期、5万枚、10万枚プリント後の画像品質を評価した。なお、黒ボチの評価はカラーイメージプロセッサSPICCA(日本アビオニクス社製)を用いて黒ボチの大きさと個数を測定し、φ0.05mm以上の黒ボチの1cm²当たりの個数により判定した。黒ボチ評価の判定基準を表3に示す。なお、判定における◎、○、△は実用上特に問題のないことを、×の場合は実用に適さないことを意味する。

【0035】

【表3】

判定	φ0.05mm以上の黒ボチ(個/cm ²)
◎	0
○	1~2
△	3~6
×	7以上

【0036】また、画像コピー前と3万枚コピー後にデジタル複写機(当社製イマジオ420)の現像位置に表面電位計を取り付け、露光部VLと非露光部VDの表面電位を測定した。これらの結果を表4に示す。また、下引き層中の酸化チタンの平均粒径の測定には超遠心式自動粒度分布測定装置(堀場製作所製CAPA-700型)を用いた。測定時の濃度は特に定めてはいないが、

溶液の吸光度が0.8~0.9の範囲になる様に調整した。希釈にはシクロヘキサノンをを用い、粒子径としては重量平均粒子径の値とした。これらの結果を表4に示す。

【0037】

【表4】

	下引き層 樹脂の体 積含有率 r	下引き層 の厚さ $d(\mu\text{m})$	$r \cdot d$	酸 化 チ タ ン 平 均 粒 径 (μm)	初 期		5万枚後		10万枚後	
					VD (-V)	VL (-V)	VD (-V)	VL (-V)	VD (-V)	VL (-V)
実施例1	0.51	2.8	1.43	0.38	835	115	800	135	775	155
実施例2	0.51	2.4	1.22	0.35	845	125	805	140	785	150
実施例3	0.55	7.4	4.07	0.37	850	110	835	165	830	175
実施例4	0.51	2.7	1.38	0.39	830	100	810	130	790	145
実施例5	0.51	8.2	4.18	0.35	840	120	820	160	805	180
実施例6	0.55	4.5	2.48	0.33	845	105	835	125	805	145
実施例7	0.55	3.4	1.87	0.28	850	130	845	145	810	155
実施例8	0.53	4.7	2.49	0.40	825	105	810	120	800	135
実施例9	0.55	4.0	2.20	0.35	830	95	805	110	795	130
実施例10	0.55	6.5	3.58	0.30	835	100	815	115	790	125
実施例11	0.55	6.5	3.58	0.39	855	110	840	120	825	135
実施例12	0.55	3.1	1.71	0.39	820	120	805	130	785	145
実施例13	0.55	6.5	3.58	0.35	850	115	845	125	820	140
比較例1	0.41	5.4	2.21	0.53	840	120	685	145	×	評価中止
比較例2	0.63	3.5	2.21	0.49	855	115	840	245	×	評価中止
比較例3	0.51	4.3	2.19	0.62	835	110	820	155	×	評価中止
比較例4	0.55	1.2	0.66	0.40	845	105	810	160	×	評価中止

【0038】表4から明らかなように、実施例のものは、5万枚プリント後において13例中5例に○(1〜2個/cm²)に判定された黒ボチの発生が見られたのみで、10万枚プリント後においても良好な画像が得られるとともに、13例中3例には黒ボチの発生が全くなく、7例が○、3例が△に判定された黒ボチが発生したのみで、実用上全く問題がない。殊に、 $r \cdot d$ が1.5 ≤ $r \cdot d$ ≤ 4.0の関係を充足するときはより良好な黒ボチ防止結果をもたらすことが分かる。

【0039】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、10万枚の

複写後も良好な画像が得られるばかりか黒ボチや黒斑点等の発生もほとんどない極めて有効なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体がかかわる電子写真装置の一例を示す概略説明図である。

- 1 電子写真感光体
- 2 1次帯電手段
- 3 露光手段
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 6 クリーニング手段

7 除電手段

19

20

【図1】



(C) FILE CAPLUS

AN - 1996:254489 CAPLUS
DN - 124:302536
TI - Electrophotographic photoreceptor and electrophotographic apparatus
IN - Kimura, Michio; Yamaguchi, Shinichiro
PA - Ricoh Kk, Japan
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
CODEN: JKXXAF
DT - Patent
LA - Japanese
FAN.CMT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	JP80444096	A	19960216	JP 1994-197678	19940729
PRAI	JP 1994-197678		19940729		
OS	MARPAT 124:302536				
IT	175798-84-2				
	RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (charge-transporting substance; thermosetting resin subbing layer of electrophotog. photoreceptor)				
RN	175798-84-2 CAPLUS				
CN	9H-Fluoren-2-amine, 7-ethyl-9,9-dimethyl-N,N-bis(4-methylphenyl)-(9CI) (CA INDEX NAME)				

